

УДК 542.2: 543.7

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОЙ РЕГРЕССИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО МЕТОДУ МНОГОКРАТНЫХ ДОБАВОК

Б.М.Марьянов, Э.А.Захарова*

Томский государственный университет
634050, Томск, пр. Ленина, 36
mgm@xf.tsu.ru

*Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 05 мая 2005 г.

Предложен простой и эффективный метод интерпретации данных ионометрического анализа при многократных добавках раствора сравнения, основанный на преобразовании логарифмической зависимости электродного потенциала в линию прямой регрессии, котангенс угла наклона которой численно совпадает с концентрацией раствора аналита. По сравнению с итеративными процедурами расчета параметров нелинейных зависимостей предлагаемый метод не нуждается в априорных приближениях искомых величин. Метод апробирован на данных, полученных при анализе модельных растворов и сырого картофеля на содержание нитрат-иона, и сопоставлен по точности с другими разновидностями непрямых потенциометрических определений.

Марьянов Борис Михайлович – профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета, доктор химических наук.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, хеометрика, химический экомониторинг.

Автор свыше 200 научных и методических публикаций, в том числе 3 авторских свидетельств, 3 монографий и 4 учебных пособий.

Захарова Эльза Арминовна – старший научный сотрудник НИЛ микропримесей кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов – электроаналитическая химия, химико-аналитический контроль качества пищевых продуктов.

Автор свыше 100 научных и методических публикаций, в том числе 3 авторских свидетельств и 3 учебных пособий.

Метод стандартных добавок нашел широкое применение в потенциометрическом анализе. Он позволяет простейшим способом устранить влияние матрицы анализируемой пробы на результаты определений, точность и надежность которых повышаются, если используют метод многократных добавок (ММД). При этом концентрацию раствора аналита рассчитывают итеративно на ЭВМ нелинейным методом наименьших квадратов (МНК) [1-3]. Однако практическое применение нелинейного МНК осложнено тем обстоятельством, что для сходимости вычислений нужны достаточно хорошие априорные оценки искомых величин. В настоящем сообщении предлагается новый подход к интерпретации данных потенциометрического ММД-анализа, основанный на обработке линеаризованных зависимостей обычным МНК или графическим способом.

В работах [4, 5] описана математическая модель процесса многократных стандартных добавок для обратимой редокс-потенциометрической системы, имеющая вид

$$\frac{CV}{C_x V_x} = \exp\left(\frac{z}{\psi} (E - E_0)\right) - 1, \quad (1)$$

где C и V – концентрация стандартного раствора определяемого иона редоксипары и объем его

добавки: C_x и V_x – концентрация и объем раствора аналита; E_0 и E – потенциал электрода до и после добавки раствора сравнения соответственно; z – число электронов, участвующих в редоксипереходе, а $\psi = RT/F$ – коэффициент в уравнении Нернста, зависящий от температуры. Как видно, по форме уравнение (1) идентично выражению

$$\frac{CV}{C_x V_x} = 10^{(E-E_0)/S} - 1, \quad (2)$$

используемому для расчета результатов ионометрического МСД-анализа с эмпирическим коэффициентом Нернста S (положительным для катионов и отрицательным для анионов), если разбавлением анализируемого раствора добавкой раствора сравнения можно пренебречь.

Подобно хемометрическому подходу к интерпретации данных редокс-потенциометрического ММД-анализа [4, 5] зависимость (2) заменой переменных

$$x = \frac{CV}{V_x} \quad (3)$$

$$y = 10^{(E-E_0)/S} - 1, \quad (4)$$

приводится к уравнению прямой, исходящей из начала координат:

$$y = \frac{1}{C_x} x. \quad (5)$$

Котангенс угла ее наклона численно совпадает с концентрацией раствора аналита и по совокупности измерений V_x , E_i может быть определен графически или рассчитан методом НК по формуле

$$\hat{C}_x = \frac{\sum x_i^2}{\sum \tilde{x}_i y_i}. \quad (6)$$

Метод линеаризации потенциометрической зависимости при ММД-анализе апробирован на примерах определения нитрат-иона в модельных растворах и образцах сырого картофеля.

Экспериментальная часть*

Применяемые приборы и реактивы. Использовали рН-метр-иономер «Эксперт 001» фирмы ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ и иономер ИК-1 (изготовитель ООО ИТМ, г. Томск), позволяющие в цифровой форме измерять э.д.с. с дискретностью 0,1 мВ. В качестве датчика применяли нитратселективный электрод ЭМ-NO₃-01 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Анализируемый раствор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочие растворы реактивов KNO₃

х.ч. и KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O ч.д.а. готовили раствором навесок в бидистиллированной воде. Крутизну электродной функции устанавливали по серии стандартных растворов KNO₃, приготовленных в диапазоне 10⁻² - 10⁻⁵ М последовательным разбавлением более концентрированных растворов 1 %-ным раствором алюмо-калиевых квасцов. Этим же раствором квасцов экстрагировали нитраты из проб картофеля согласно ГОСТ 29270-95.

Ход потенциометрических измерений. Исследуемый раствор объемом 15 или 20 мл помещали в стеклянную электродную ячейку на 50 мл, измеряли начальное значение электродного потенциала E_0 при температуре 20° С, после чего добавляли дозатором 6-9 раз стандартный раствор 0,01 М KNO₃ порциями по 0,01-0,02 мл, регистрируя после каждой добавки устойчивое значение электродного потенциала E . Концентрацию раствора аналита рассчитывали по предлагаемому алгоритму ММД (формулы (3)-(6)) и известным методам одной (МСД) и двойной добавки раствора сравнения (МДСД).

Ход анализа проб картофеля. На пластмассовой терке натирали кожуру или внутреннюю часть от 3-4-х клубней сырого картофеля и отбирали среднюю пробу. Навеску 10 г пробы помещали в стеклянный стаканчик на 100 мл, заливали 1 %-ным раствором алюмо-калиевых квасцов в соотношении 1 : 5, перемешивали в течение 30 мин и отфильтровывали картофельный экстракт через марлю и бумажный фильтр. Экстракт анализировали потенциометрически на содержание нитратов по ММД с расчетом результатов анализа по предлагаемому алгоритму и формулам МСД и МДСД.

Результаты и их обсуждение

В качестве примера (см. рисунок) приведены в графической форме данные потенциометрических измерений при ММД-анализе модельного 3,00 · 10⁻⁴ М раствора KNO₃ и соответствующая им линейная зависимость. Котангенс угла наклона прямой dx/dy (рис. 6), определяющий концентрацию раствора аналита, равен (3,12 ± 0,09) · 10⁻⁴ М. Тесноте линейной связи между переменными x и y отвечает коэффициент корреляции $r = 0,9996$. При обработке данных анализа 1,00 · 10⁻⁴ М KNO₃ величина dx/dy для 9 добавок 0,01 М раствора сравнения составила (1,12 ± 0,01) · 10⁻⁴ М при $r = 0,9997$. Превышение в обоих случаях результатов анализа на 1,2 · 10⁻⁵ М можно объяснить присутствием в квасцах примеси нитрат-иона.

* В экспериментальной части работы принимала участие студентка Томского политехнического университета Е.В. Францина.

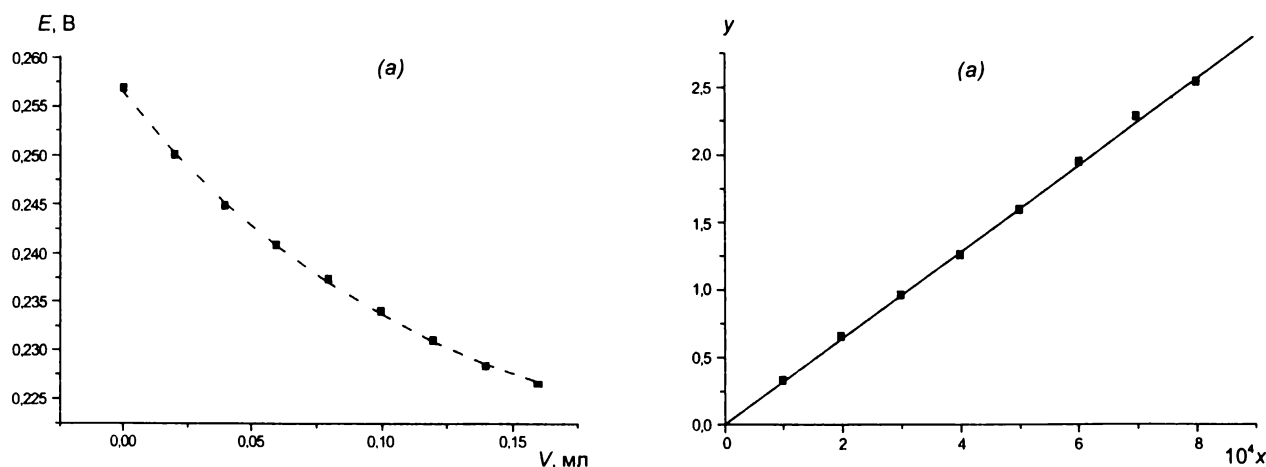


Рис.1. Кривая зависимости потенциала нитратселективного электрода от добавок 0,01 М раствора сравнения к раствору $3,00 \cdot 10^{-4}$ М KNO_3 (а) и график ее линейаризации по предлагаемому методу (б) (фон 1 %-ный раствор алюмо-калиевых квасцов; $V_x = 15$ мл; $S = -54,4$ мВ/рС)

Анализ модельных растворов KNO_3 другими разновидностями не прямой потенциометрии (табл. 1) свидетельствуют о близости полученных результатов. Однако анализ по МДСД, основанный на вычислении выражения $R = \frac{E_2 - E_0}{E_1 - E_0}$ [6].

значительно уступает по воспроизводимости методу СД, причиной чему является потеря точности при вычислении разностей близких по величине потенциалов.

Таблица 1

Результаты потенциометрического МСД- и МДСД- анализа модельных растворов KNO_3
($V_x = 20$ мл; $S = -54,4$ мВ/рС)*

Введено KNO_3 , $C_x \cdot 10^4$ М	Добавлено 0,01 М KNO_3 , V мл	E, мВ	Найдено KNO_3 , $C_x \cdot 10^4$ М	
			МСД	МДСД
1,00	0	281,4		
	0,02	266,9	1,19	1,35 ($V_1=0,02$ мл; $V_2=0,04$ мл)
	0,03	261,1	1,12	1,13 ($V_1=0,03$ мл; $V_2=0,06$ мл)
	0,04	257,6	1,17	1,13 ($V_1=0,04$ мл; $V_2=0,08$ мл)
	0,06	251,2	1,18	0,60 ($V_1=0,06$ мл; $V_2=0,12$ мл)
	0,08	246,0	1,18	1,41 ($V_1=0,08$ мл; $V_2=0,16$ мл)
	0,10	241,1	1,10	
	0,12	237,5	1,14	
	0,14	234,2	1,13	
	0,16	231,6	1,12	
Среднее			1,15 {0,027}	1,12 {0,26}
3,00	0	0,2568		
	0,02	0,2500	3,04	2,80 ($V_1=0,02$ мл; $V_2=0,04$ мл)
	0,04	0,2448	3,06	2,49 ($V_1=0,04$ мл; $V_2=0,08$ мл)
	0,06	0,2408	3,13	3,44 ($V_1=0,06$ мл; $V_2=0,12$ мл)
	0,08	0,2373	3,14	3,29 ($V_1=0,08$ мл; $V_2=0,16$ мл)
	0,10	0,2340	3,17	
	0,12	0,2310	3,08	
	0,14	0,2284	3,06	
	0,16	0,2266	3,15	
Среднее			3,10 {0,019}	3,0 {0,15}

* - Здесь и в табл.2 в фигурных скобках приведена величина s_r .

Анализ сырого картофеля на содержание нитратов по ММД, МСД и МДСД приводит к анало-

гичным по точности и воспроизводимости результатам (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа сырого картофеля методами не прямой потенциометрии
($V_x = 15$ мл; $S = -54,4$ мВ/рС)

Добавлено 0,01 М KNO_3 , V мл	E, мВ	Найдено NO_3^- , $C_x \cdot 10^4$ М		
		МСД	МДСД	ММД*
0	276,2			
0,1	270,0	2,26	2,28 ($V_1 = 0,1$ мл; $V_2 = 0,2$ мл)	2,17
0,2	265,2	2,27	1,85 ($V_1 = 0,2$ мл; $V_2 = 0,4$ мл)	
0,3	260,4	2,13	2,18 ($V_1 = 0,3$ мл; $V_2 = 0,6$ мл)	
0,4	256,4	2,07	2,36 ($V_1 = 0,4$ мл; $V_2 = 0,8$ мл)	
0,5	253,9	2,09		
0,6	251,3	2,08		
0,7	249,2	2,13		
0,8	247,0	2,11		
Среднее		2,14 {0,037}	2,2 {0,1}	

* - Обработка графическим методом всей совокупности измерений в координатах (3) и (4).

Предлагаемый алгоритм обработки данных ММД-анализа апробирован также на материале компьютерного эксперимента, смоделированного методом Монте-Карло [7] посредством рандомизации теоретической зависимости $E = E^\circ - 0,059 \lg \frac{C_x V_x + CV}{V_x + V}$ нормально распре-

ленными погрешностями измерения потенциала (в предположении, что погрешностями измерения добавок раствора сравнения можно пренебречь). В частности, при $s_E = 0,3$ мВ относительная погрешность определений не превышает $\pm 1\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brand M.J.D., Rechnitz G.A. Computer approach to ion-selective electrode potentiometric by standard addition methods // Anal. Chem. 1970. V. 42, № 11. P. 1172-1177.
2. Ariano J.M., Gutknecht W.F. Online, computer-controlled potentiometric analysis system // Anal. Chem. 1976. V. 48, № 2. P. 281-287.
3. Horvai D. Novel computer evaluation of multiple standard addition with ion-selective electrodes / D.Horvai, L.Domokos, E.Pungor // Fresenius Z. Anal. Chem. 1978. Bd. 292. S. 132-134.
4. Марьянов Б.М. Хемометрический подход к непря-мому потенциометрическому определению компонен-

- тов окислительно-восстановительной пары / Б.М.Марьянов, И.В.Екельчик // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 7. С. 714-720.
5. Марьянов Б.М. Потенциометрический анализ сидерита на сдержание двух- и трехвалентного железа / Б.М.Марьянов, И.В.Екельчик // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 3. С. 263 – 266.
6. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем. /А.Ф.Жуков. М.: Мир, 1980. 284 с.
7. Марьянов Б.М. Избранные главы хемометрики: Учеб. пособие для хим. фак. вузов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. 166 с.

* * * * *

USE OF STRAIGHT REGRESSION FOR DATA PROCESSING IN ION-SELECTIVE POTENTIOMETRIC ANALYSIS BY MULTIPLE ADDITION METHODS

B.M.Mar'yanov, E.A.Zacharova

A simple and effective method of data processing in ion-selective potentiometric analysis by means of multiple standard additions is proposed. The method is based on transformation of logarithmic dependence of the electrode potential on the multiple standard additions of ion being determined into the line of straight regression, whose angular coefficient, with the accuracy of least-squares estimates, is inversely proportional to the content of the analyte in the solution. The effectiveness of these methods is demonstrated on examples determination of nitrate in model solutions and raw potatoes.